



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Estrutura, Estabilidade, Atividade Catalítica
e Polarizabilidade de Aglomerados
Pequenos de Irídio*

José Robson da Costa Venâncio

Campina Grande-PB

2018

José Robson da Costa Venâncio

***Estrutura, Estabilidade, Atividade Catalítica
e Polarizabilidade de Aglomerados
Pequenos de Irídio***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Unidade Acadêmica de Física da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física na área de concentração em Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge

Campina Grande-PB

2018

José Robson da Costa Venâncio

Estrutura, Estabilidade, Atividade Catalítica e Polarizabilidade de Aglomerados Pequenos de Irídio

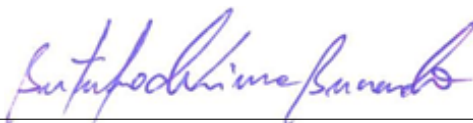
Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Unidade Acadêmica de Física da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física na área de concentração em Física Atômica e Molecular.

Aprovada em 02 de agosto de 2018.

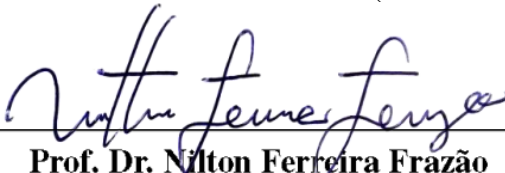
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Francisco Elias Jorge
Presidente - Departamento de Física - UFES



Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo
Departamento de Física - UFPB (Membro Interno)



Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão
Unidade Acadêmica de Física e Matemática - UFCG (Membro Externo)

Campina Grande-PB
2018

V448e

Venâncio, José Robson da Costa.

Estrutura, estabilidade, atividade catalítica e polarizabilidade de aglomerados pequenos de irídio / José Robson da Costa Venâncio. – Campina Grande, 2018.

60 f. : il. color

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências Tecnologia, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge".

Referências.

1. Física Atômica. 2. Física Molecular. 3. Aglomerados de Irídio.
I. Jorge, Francisco Elias. II. Título.

CDU 539.18(043)

Dedico este trabalho a todos que tornaram possível a minha conquista profissional em especial à minha família, dos quais cito meu pai Francisco, minha mãe Rosilda, meu irmão Rodrigo e minha esposa Mônica, que sempre me apoiaram nessa longa caminhada até a conclusão dessa etapa final.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço, a Deus por não ter me deixado fraquejar nesta jornada apesar das dificuldades enfrentadas na realização deste trabalho. Mas, com muita fé e sabedoria, consegui alcançar mais uma vitória na minha vida profissional.

A todos da minha família, em especial: minha mãe Rosilda, meu pai Francisco por serem compreensivos, pela dedicação, pelo incentivo, por sempre estarem presente ao meu lado; e meu irmão Rodrigo, que sempre está disposto a ajudar.

A minha esposa Mônica, pela dedicação, compreensão e pela presença constante durante toda essa fase, ouvindo, aconselhando, e ajudando a buscar soluções para os problemas existentes durante a realização deste trabalho.

Ao programa de Pós-graduação em Física da UFCG, por proporcionar-me toda a estrutura necessária para que os trabalhos fossem realizados.

Ao Prof. Dr. Francisco Elias Jorge, pela confiança e contribuição para grande parte do meu conhecimento na área.

Aos colegas da pós-graduação em Física pela convivência acadêmica. Ao meu amigo Alexsandro pela amizade e ajuda em todas as fases desse processo.

À CAPES, pelo apoio financeiro da bolsa de mestrado. Enfim, agradeço a todos que de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização desse trabalho.

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original."

Albert Einstein

Resumo

Ao nível Douglas-Kroll-Hess de segunda ordem (DKH2), o funcional B3PW91 juntamente com os conjuntos de bases para todos os elétrons relativísticos de qualidade tripla zeta de valência mais funções de polarização foram utilizados para calcular os comprimentos de ligação, energias de dissociação, potenciais de ionização verticais e diferenças de energias HOMO-LUMO dos aglomerados pequenos de irídio (Ir_N , $N \leq 8$). Esses resultados foram comparados com dados experimentais e teóricos quando disponíveis na literatura. Nossos resultados confirmam as previsões teóricas feitas por Feng e colaboradores sobre a atividade catalítica dos aglomerados Ir_4 e Ir_6 . A partir das geometrias otimizadas, cálculos DKH2 de polarizabilidades de dipolo médias e anisotropias da polarizabilidade elétricas estáticas foram também realizados. Esta é a primeira vez que polarizabilidades de aglomerados pequenos de irídio foram estudadas. Para $N \leq 4$, as polarizabilidades de dipolo médias por átomo apresentam um comportamento oscilatório ímpar-par, enquanto que, de Ir_5 até Ir_8 , elas diminuem com o tamanho do aglomerado. A dependência da anisotropia da polarizabilidade com a simetria da estrutura do aglomerado de irídio foi verificada.

Palavras-chave: Funcional B3PW91, conjuntos de bases para todos elétrons, cálculos DKH2, aglomerados de irídio, polarizabilidades.

Abstract

At the second order Douglas-Kroll-Hess (DKH2) level, the B3PW91 functional in conjunction with the relativistic all-electron basis set of valence triple zeta quality plus polarization functions are employed to compute bond lengths, dissociation energies, vertical ionization potentials, and HOMO-LUMO energy gaps of the small iridium clusters (Ir_N , $N \leq 8$). These results are compared with experimental and theoretical data when available in the literature. Our results confirm the theoretical predictions made by Feng *et al.* about the catalytic activity of the Ir_4 and Ir_6 clusters. From the optimized geometries, DKH2 calculations of static electric mean dipole polarizabilities and polarizability anisotropies are also carried out. It is the first time that polarizabilities of small iridium clusters are studied. For $N \leq 4$, the mean dipole polarizabilities per atom present an odd-even oscillatory behavior, whereas from Ir_5 to Ir_8 , they decrease with the cluster size. The dependence of the polarizability anisotropy with the structure symmetry of the iridium cluster is verified.

Keywords: B3PW91 functional, all-electron basis sets, DKH2 calculations, iridium clusters, polarizabilities.

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática do hamiltoniano de Dirac com N_L funções de base para ψ_L e N_S funções de base para a expansão de ψ_S . O esquema também demonstra como o hamiltoniano de Dirac pode ser decomposto em uma soma de operadores pares, isto é, bloco diagonal, e ímpares, fora da diagonal. Bloco h_- não será calculado.	19
4.1	Estruturas dos estados fundamentais dos aglomerados neutros de irídio, Ir_N ($N = 3 - 8$).	31

Lista de Tabelas

- 4.1 Comprimento de ligação médio (R_{ave}), energia de ligação (BE), potencial de ionização vertical (VIP) e diferença de energias HOMO-LUMO (E_g) calculados para os aglomerados de irídio nos estados fundamentais. 32
- 4.2 Polarizabilidade dipolo média ($\bar{\alpha}$), polarizabilidade de dipolo média por átomo ($\bar{\alpha}/N$) e anisotropia da polarizabilidade ($\Delta\alpha$) elétrica estáticas para os aglomerados de irídio nos estados fundamentais. Todos os valores estão em *a.u.* 36

Lista de abreviaturas

AO Atomic orbital

ATZP Augmented Basis Set of Valence Triple Zeta Quality Plus Polarization Functions

a.u. Atomic Unit

BE Binding Energy

CBS Complete Basis Set

CCSD(T) Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple Excitations

CSF Configuration State Function

DFT Density Functional Theory

DKH Douglas-Kroll-Hess

DKH2 Douglas-Kroll-Hess Second-Order

ECP Effective Core Potential

GTF Gaussian-Type Function

GCHF Generator Coordinate Hartree-Fock

GGA Generalized-Gradient Approximation

HF Hartree-Fock

HFR Hartree-Fock-Roothaan

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital

IP Ionization Potential

KS Kohn-Sham

LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals

LDA Local Density Approximation

LSDA Local Spin Density Approximation

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital

TZP+1d-DKH Basis Set of Valence Triple Zeta Quality Plus Polarization Functions and one
Diffuse Function of *d* Symmetry

SCF Self-Consistent Field

STF Slater-Type Function

VIP Vertical Ionization Potential

ZORA Zero Order Regular Approximation

Sumário

1	Introdução	1
2	Métodos <i>Ab Initio</i>, Teoria do Funcional da Densidade e Transformação Douglas-Kroll-Hess	3
2.1	Campo autoconsistente	3
2.2	Método Hartree-Fock	4
2.3	A aproximação Hartree-Fock	5
2.4	Equações de Roothaan	8
2.5	Teoria do Funcional da Densidade	12
2.6	Transformação Douglas-Kroll-Hess	17
3	Funções de Base e Bases	22
3.1	Funções Tipo Slater	22
3.2	Funções Tipo Gaussianas	23
3.3	Conjunto de Bases Mínimo	24
3.4	Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido	24
3.5	Bases de Valência	25
3.6	Bases de Valência Separada	25
3.7	Funções de Polarização	25
3.8	Funções Difusas	26
3.9	Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado	26
4	Resultados e Discussão	28

4.1	Detalhes Computacionais	28
4.2	Estruturas dos aglomerados de irídio	29
4.3	Estabilidade	31
4.4	Atividade Catalítica	33
4.5	Polarizabilidades	34
5	Conclusões	37
	Referências Bibliográficas	39

Introdução

Sabe-se que os metais de transição possuem uma subcamada incompleta no estado fundamental e que a subcamada d desempenha um papel importante nas propriedades dos aglomerados ou no material volumétrico formado a partir desses elementos [1, 2]. Nos últimos anos, muitos estudos teóricos e experimentais sobre aglomerados de metais de transição do grupo VIII [3–16] foram relatados na literatura. Os trabalhos mais recentes mostraram que a estabilidade assim como a atividade catalítica e propriedades eletromagnéticas dependem do tamanho e da estrutura do aglomerado. A relação entre a estabilidade e a estrutura de um aglomerado é importante para o entendimento do seu desempenho catalítico.

O irídio é um metal de transição da terceira linha com uma configuração eletrônica de valência $5d^7 6s^2$. Como não é facilmente corroído, é apropriado para ser usado em materiais que suportam altas temperatura e pressão [17, 18]. Os aglomerados pequenos de irídio apresentam atividade catalítica em suporte sólido [19, 20]. O método Hartree-Fock (HF) e conjuntos de bases de potencial de caroço efetivo (*effective core potential*, ECP) foram empregados para investigar a dependência do comportamento catalítico com o tamanho dos aglomerados de irídio (Ir_N , $N = 4, 6, 8$ e 10) [21, 22]. Um estudo semelhante para os aglomerados de rutênio, ródio, paládio, irídio e platina foi realizado por Zhang e colaboradores [23] ao nível de teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT). A partir desses estudos, mostrou-se que as geometrias cúbicas para os aglomerados de irídio são preferidas.

Como pode-se notar, há inúmeros artigos na literatura sobre a estabilidade e a atividade catalítica de aglomerados pequenos de irídio, mas, de acordo com nosso conhecimento, não há qualquer informação sobre as polarizabilidades desses aglomerados.

A polarizabilidade mede a distorção sofrida pela distribuição de carga eletrônica de um sistema devido a presença de um campo elétrico externo e é uma propriedade útil para compreender as propriedades eletrônicas dos aglomerados. Como é sensível ao número de elétrons e a estrutura e forma do aglomerado, tem sido extremamente valioso no entendimento desse tipo de sistema.

Em trabalhos anteriores, observou-se que as polarizabilidades de dipolo médias de aglomerados de níquel e nióbio adjacentes muitas vezes apresentam grandes variações [24–26] e que essas variações são consideravelmente maiores que aquelas obtidas para os aglomerados de metais alcalinos [27–31]. Os metais nobres (Cu, Ag e Au), que às vezes são correlacionados com os metais de transição, têm as camadas d totalmente preenchidas e apenas um elétron no orbital s de valência. Em contraste aos aglomerados de níquel e nióbio, um de nós verificou que as variações das polarizabilidades de dipolo médias dos aglomerados de cobre, prata e ouro [32–34] são, em geral, significativamente menores que aquelas dos aglomerados de lítio e sódio [35].

Para os aglomerados de irídio, nenhum resultado teórico ou experimental de polarizabilidade elétrica tem sido relatado até agora na literatura. Portanto, atualmente só é possível realizar estudos teóricos dessas propriedades. Para uma melhor compreensão da dependência com o tamanho e da estrutura eletrônica dos aglomerados de irídio nos estados fundamentais até o octâmero, polarizabilidades dipolo médias estáticas ($\bar{\alpha}$) e anisotropias das polarizabilidades ($\Delta\alpha$) foram calculadas neste trabalho. A confiabilidade desses resultados é confirmada pelo princípio da polarizabilidade mínima (*minimum polarizability principle*, MPP) [36–38]. Não só polarizabilidades, mas também geometrias otimizadas, energias de ligação (*binding energies*, BE), potenciais de ionização verticais (*vertical ionization potentials*, VIP), e diferenças de energias HOMO-LUMO (E_g) foram utilizadas neste trabalho para esclarecer as estruturas, estabilidades e atividades catalíticas dos aglomerados pequenos de irídio.

Métodos *Ab Initio*, Teoria do Funcional da Densidade e Transformação Douglas-Kroll-Hess

A melhor maneira de encontrar orbitais atômicos é solucionar a equação de Schrödinger numericamente. O procedimento original é conhecido como método de campo auto-consistente (*self-consistent field*, SCF), que foi introduzido por D. R. Hartree. Com o objetivo de melhorar a descrição física do procedimento, Fock e Slater incluíram os efeitos de troca eletrônica e assim obtiveram novos orbitais conhecidos como orbitais HF. Neste capítulo, iremos abordar os principais métodos para determinação de orbitais atômicos e moleculares.

O uso do hamiltoniano relativístico de Dirac é o melhor método para considerar efeitos relativísticos escalares e spin-órbita em cálculos atômicos e moleculares. Entretanto, sua utilização exige mais recursos computacionais que o uso do hamiltoniano de Schrödinger, o que gera limites no conjunto de bases e no tratamento da correlação eletrônica. Ao longo dos anos, vários métodos foram desenvolvidos para incorporar de maneira aproximada os efeitos relativísticos no hamiltoniano. A aproximação DKH é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares e também será apresentada neste capítulo.

2.1 Campo autoconsistente

A suposição atrás da técnica é que qualquer elétron move-se num potencial que é uma média esférica do potencial devido a todos os outros elétrons e ao núcleo, e que pode ser

expresso como uma única carga centrada no núcleo (essa é a aproximação de campo central; mas esta não assume que a carga tem um valor fixo). Então, a equação de Schrödinger é integrada numericamente para aquele elétron e aquele potencial médio esférico, considerando o fato de que a carga total dentro da esfera definida pela posição do elétron varia com a distância do elétron ao núcleo.

Esta aproximação supõe que as funções de onda de todos os outros elétrons já são conhecidas de forma que o potencial médio esférico possa ser calculado. Isso, em geral não é verdadeiro, então o cálculo inicia-se a partir de alguma forma aproximada das funções de onda, tal como aproximá-las por funções tipo Slater (*Slater-type functions*, STFs). A equação de Schrödinger para o elétron é então resolvida, e o procedimento é repetido para todos os elétrons do átomo. Ao final dessa primeira rodada de cálculos, tem-se um conjunto de funções de onda melhoradas para todos os elétrons. Essas funções de onda melhoradas são então usadas para calcular o potencial médio esférico, e o ciclo computacional é repetido até o conjunto melhorado de funções de onda não diferirem significativamente das funções de onda do ciclo precedente. As funções de onda são então autoconsistentes, e são aceitas como aproximações boas para a função de onda verdadeira de átomos de muitos elétrons.

2.2 Método Hartree-Fock

A complicação crucial em cálculos de estruturas eletrônicas surge devido à presença da energia potencial entre dois elétrons, a qual depende da separação r_{ij} entre eles. Num primeiro passo, supõe-se que a função de onda eletrônica verdadeira, Φ , possui forma similar à função de onda Φ^0 , que seria obtida se esse aspecto complicador fosse negligenciado. Isto é, Φ^0 é uma solução de

$$\hat{H}^0 \Phi^0 = E^0 \Phi^0, \quad \therefore \hat{H}^0 = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i, \quad (2.1)$$

onde \hat{h}_i é o hamiltoniano do caroço para o elétron i . Esta equação de n elétrons pode ser separada em n equações de um elétron, possibilitando escrever imediatamente Φ^0 como um produto de funções de onda de um elétron da forma $\phi_a(\mathbf{x}_i, \mathbf{R})$. Para simplificar a notação, denota-se o spin-orbital ocupado pelo elétron i (de coordenada \mathbf{x}_i) e parametricamente dependendo do arranjo nuclear \mathbf{R} como $\phi_a(i)$. Essa função é solução de

$$\hat{h}_i \phi_a(i) = E_a \phi_a(i), \quad (2.2)$$

onde E_a é a energia de um elétron no spin-orbital a neste modelo de elétron independente. Um spin-orbital é o produto de uma função de onda orbital pela função de spin, onde o índice i representa o conjunto de quatro números quânticos (principal, angular, magnético e spin) e designa um estado quântico. A função de onda total Φ^0 é o produto de funções de um elétron

$$\Phi^0 = \phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n). \quad (2.3)$$

A função Φ^0 depende de todas as coordenadas eletrônicas e, parametricamente, das posições nucleares. Como elétrons são férmions a função de onda total deve ser escrita como um determinante de Slater

$$\Phi^0(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n)|, \quad (2.4)$$

onde $(n!)^{-1/2}$ é um fator de normalização.

2.3 A aproximação Hartree-Fock

As repulsões eletrônicas são significativas e devem ser incluídas em qualquer tratamento preciso. No método HF, procura-se por uma função de onda da forma da Eq. (2.4), com as repulsões elétron-elétron tratadas como uma média. Considera-se cada elétron estar movendo no campo dos núcleos e no campo médio dos outros $n - 1$ elétrons. Os spin-orbital que dão a melhor função de onda determinantal para n elétrons são encontrados através da teoria variacional, a qual envolve a minimização da equação

$$\varepsilon = \frac{\int \Phi^*(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \hat{H} \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) d\mathbf{x}}{\int \Phi^*(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) d\mathbf{x}}, \quad (2.5)$$

sujeita a restrição dos spin-orbitais serem ortonormais. O valor mínimo de ε é identificado como a energia eletrônica para a configuração nuclear selecionada. A aproximação de Born-Oppenheimer é central para a mecânica quântica. Nossa breve discussão desta aproximação é qualitativa. Desde que os núcleos são mais pesados que os elétrons, eles se movem mais lentamente. Então, dentro de uma aproximação satisfatória, pode-se considerar os elétrons numa molécula movendo-se num campo gerado por núcleos parados. Nesta aproximação, a energia cinética dos núcleos pode ser negligenciada e a repulsão entre os núcleos pode ser considerada como sendo constante. Qualquer constante adicionada a um operador, adiciona apenas uma

constante aos autovalores e não possui efeito nas autofunções do operador. Desta forma, o Hamiltoniano que descreve o movimento de n elétrons num campo de N cargas pontuais é

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{li}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a energia eletrostática devido a interação coulombiana de atração entre os núcleos e os elétrons, e o último termo é a repulsão entre elétrons. A aplicação deste procedimento leva as equações HF para os spin-orbitais individuais. A equação HF para o spin-orbital $\phi_a(1)$, onde tem-se arbitrariamente atribuído elétron 1 ao spin-orbital ϕ_a , é

$$\hat{f}_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1), \quad (2.7)$$

onde ε_a é a energia orbital do spin-orbital e \hat{f}_1 é o operador de Fock:

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u \{ \hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1) \}. \quad (2.8)$$

Nesta expressão, \hat{h}_1 é o hamiltoniano do caroço para o elétron 1, a soma é sobre todos os spin-orbitais $u = a, b, \dots, z$, \hat{J}_u é o operador de Coulomb e \hat{K}_u é o operador de troca, que são definidos como

$$\hat{J}_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_a(1), \quad (2.9)$$

$$\hat{K}_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\mathbf{x}_2 \right\} \phi_u(1). \quad (2.10)$$

Os operadores de Coulomb e de troca são definidos em termos de spin-orbitais ao invés das funções de onda espaciais e têm os seguintes significados: O operador de Coulomb considera a repulsão coulombiana entre elétrons, e o operador de troca representa a modificação desta energia, que pode ser atribuída aos efeitos de correlação de spin. Segue que a soma na Eq. (2.8) representa a energia potencial média do elétron 1 devido a presença dos outros $n - 1$ elétrons.

Note que por causa de

$$\hat{J}_a(1)\phi_a(1) = \hat{K}_a(1)\phi_a(1),$$

o somatório na Eq.(2.8) inclui contribuições de todos spin-orbitais ϕ_u , exceto de ϕ_a . A energia orbital de um elétron em termos de orbitais espaciais é

$$\varepsilon_s = \int \psi_s^*(1)\hat{h}_1\psi_s(1)d\tau_1 + \sum_r (2\hat{J}_{sr} - \hat{K}_{sr}),$$

onde

$$\begin{aligned}\hat{J}_{sr} &= \int \psi_s^*(1)\hat{J}_r\psi_s(1)d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1)\psi_r(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_r^*(2)\psi_s(1)d\tau_1d\tau_2\end{aligned}$$

é a integral de Coulomb. Similarmente,

$$\begin{aligned}\hat{K}_{sr} &= \int \psi_s^*(1)\hat{K}_r\psi_s(1)d\tau_1 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_s^*(1)\psi_r(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_s^*(2)\psi_r(1)d\tau_1d\tau_2\end{aligned}$$

é a integral de troca. A soma das energias orbitais não é a energia total do átomo, uma vez que a soma conta todas as interações elétron-elétron duas vezes. Então, para obter a energia total faz-se necessário eliminar os efeitos da contagem dobrada [39],

$$E = 2 \sum_s \varepsilon_s + \sum_{r,s} (2J_{sr} - K_{sr}), \quad (2.11)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais ocupados (cada dos quais é duplamente ocupado numa espécie de camada fechada). Obtém-se cada spin-orbital resolvendo uma equação da forma da Eq. (2.7) com o correspondente operador de Fock \hat{f}_i . Entretanto, como \hat{f}_i depende dos spin-orbitais de todos os outros $n - 1$ elétrons, parece que para resolver as equações HF, deve-se conhecer previamente as soluções. Este dilema é comum em cálculos de estruturas eletrônicas, e é comumente resolvido adotando um procedimento iterativo de solução, e parando quando as novas soluções são autoconsistentes, então, o nome SCF para esta aproximação.

Em um procedimento SCF, um conjunto de prova de spin-orbitais é gerado e, então,

usado para construir o operador de Fock; as equações HF são resolvidas para obter um novo conjunto de spin-orbitais, que são usados para construir um operador de Fock revisado, e assim por diante. O ciclo de cálculo e reformulação é repetido até um critério de convergência previamente estabelecido ser satisfeito.

O operador de Fock definido na Eq. (2.8) depende de n spin-orbitais ocupados. Contudo, uma vez que esses spin-orbitais foram determinados, o operador de Fock pode ser tratado como um operador hermitiano bem definido. Como para outros operadores hermitianos (por exemplo, o operador hamiltoniano), existe um número infinito de autofunções do operador de Fock. Em outras palavras, existe um número infinito de spin-orbitais ϕ_u , cada um com energia ε_u . Na prática, resolve-se o problema para um número finito m de spin-orbitais $m \geq n$.

Os m spin-orbitais otimizados obtidos no término do procedimento HF SCF são arranjados em ordem de energia orbital crescente, e os n spin-orbitais de energias mais baixas são chamados de orbitais ocupados. Os $m - n$ spin-orbitais não ocupados restantes são chamados de orbitais virtuais.

O determinante de Slater da forma apresentada na Eq. (2.4) composto de spin-orbitais ocupados é a função de onda HF do estado fundamental para a molécula; denotada por Φ_0 . Ao se ordenar as energias orbitais e analisando os padrões nodais radiais e angulares das partes espaciais dos spin-orbitais, um spin-orbital pode ser identificado como um orbital $1s$, um $2s$ e assim por diante.

2.4 Equações de Roothaan

O procedimento HF é relativamente simples de se implementar para átomos, pois sua simetria esférica permite que as equações HF sejam resolvidas numericamente para os spin-orbitais. Entretanto, tal solução numérica não é ainda computacionalmente possível para moléculas. Para tal, faz-se necessário modificar o método. Em 1951, C. C. J. Roothaan e G. G. Hall independentemente usaram um conjunto conhecido de funções de base para expandir a parte espacial dos spin-orbitais.

Nesta Seção, a qual limita-se a uma discussão do formalismo HF de camada fechada restrita, será mostrado como esta sugestão transforma as equações HF acopladas num problema matricial, que pode ser resolvido usando manipulações matriciais. Escreve-se a função espacial

$\psi_a(1)$ ocupada pelo elétron 1 como

$$\hat{f}_1 \psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1), \quad (2.12)$$

onde \hat{f}_1 é o operador de Fock expresso em termos de funções de onda espaciais

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u \{2\hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1)\}, \quad (2.13)$$

com os operadores de Coulomb e de troca definidos nas Eqs. (2.9) e (2.10), somente em termos de coordenadas espaciais. Considere um conjunto de M funções de base, θ_j (usualmente consideradas reais), e expresse cada função de onda espacial ψ_i como uma combinação linear dessas funções

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j, \quad (2.14)$$

onde c_{ji} são coeficientes desconhecidos. A partir de um conjunto de M funções de base, pode-se obter M funções de onda espaciais linearmente independentes, e o problema de calcular funções de onda, transformou-se em um de determinar os coeficientes c_{ij} . Quando a expansão na Eq. (2.14) é substituída na Eq. (2.12), obtém-se

$$\hat{f}_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1). \quad (2.15)$$

Multiplicando ambos os lados desta equação pela função de base $\theta_i^*(1)$ e integrando sobre $d\mathbf{r}_1$, tem-se

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.16)$$

Como de costume em química quântica, a estrutura de um conjunto de equações torna-se clara se uma notação mais compacta for introduzida. Neste caso, é sensato introduzir a matriz de recobrimento, \mathbf{S} , com elementos

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.17)$$

(essa matriz não é em geral a matriz unidade porque as funções de base não são necessariamente ortogonais) e a matriz de Fock, \mathbf{F} , com elementos

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1, \quad (2.18)$$

Então, a Eq.(2.16) torna-se

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja}. \quad (2.19)$$

Essa expressão é uma em um conjunto de M equações simultâneas (uma para cada valor de i), que são conhecidas como equações de Roothaan. Pode-se escrever o conjunto inteiro de equações como uma única equação matricial [39]

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\varepsilon, \quad (2.20)$$

onde \mathbf{c} é uma matriz $M \times M$ composta de elementos c_{ja} e ε é uma matriz diagonal $M \times M$ de energias orbitais ε_a . As equações de Roothaan tem uma solução não trivial somente se a seguinte equação secular for satisfeita

$$\det|\mathbf{F} - \varepsilon_a \mathbf{S}| = 0. \quad (2.21)$$

Esta equação não pode ser resolvida diretamente, porque os elementos de matriz F_{ij} envolvem integrais de Coulomb e de troca, que dependem das funções de onda espaciais. Portanto, como antes, deve-se adotar uma aproximação SCF, obtendo com cada iteração um novo conjunto de coeficientes c_{ja} , e continuando até que um critério de convergência tenha sido alcançado.

É instrutivo examinar os elementos de matriz do operador de Fock, para ter uma ideia das dificuldades computacionais de obter funções de onda HF SCF. A forma explícita dos elementos de matriz F_{ij} é obtida a partir das Eqs. (2.9), (2.10) e (2.11),

$$\begin{aligned} F_{ij} = & \int \theta_i^*(1) \hat{h}_1 \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 \\ & + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_u(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (2.22)$$

O primeiro termo a direita é uma integral de um elétron que denotaremos por h_{ij} . A inserção da expansão (2.14) em (2.22), resulta na seguinte expressão para F_{ij} somente em termos de integrais sobre funções de bases conhecidas

$$\begin{aligned} F_{ij} = & h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Introduzindo a seguinte notação para as integrais de dois elétrons sobre as funções de base

$$(ab|cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.24)$$

a Eq.(2.23) reduz-se a

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij|lm) - (im|lj)\}. \quad (2.25)$$

Definindo

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu}, \quad (2.26)$$

pode-se reescrever a Eq.(2.25) como

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij|lm) - \frac{1}{2}(im|lj) \right\}. \quad (2.27)$$

Os P_{lm} são identificados como elementos da matriz densidade, e são interpretados como a densidade eletrônica total na região de recobrimento de θ_l e θ_m . Os elementos de matriz de um elétron h_{ij} precisam ser calculados apenas uma vez porque permanecem inalterados durante cada iteração. Entretanto, os P_{lm} , que dependem dos coeficientes de expansão c_{lu} e c_{mu} , precisam ser recalculados a cada iteração.

Uma vez que existe da ordem de M^4 integrais de dois elétrons para calcular, então, mesmo pequenos conjuntos de bases para moléculas de tamanho moderado pode rapidamente chegar a milhões. Tornar esses cálculos mais eficientes é um dos desafios em cálculos HF SCF. O problema é reduzido devido a possibilidade que um número de integrais pode ser identicamente

zero devido a simetria, algumas integrais não nulas podem ser iguais por simetria, e algumas integrais podem ser muito pequenas porque as funções de base podem estar centradas em núcleos atômicos separados por uma distância grande.

Todavia, em geral, existirão muitas integrais de dois elétrons que devem ser armazenadas na memória do computador, e uma grande parte do trabalho tem sido tentar desenvolver aproximações eficientes para o cálculo de integrais de dois elétrons.

2.5 Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos *ab initio* sempre começam com a aproximação HF, em que as equações HF são resolvidas primeiro para obter spin-orbitais, que podem ser usados para construir funções de estado de configuração (*configuration state functions*, CSFs). Atualmente, esses métodos são largamente usados pelos químicos e físicos quânticos. Entretanto, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos HF e pós HF e que vem crescendo em popularidade na última década é a DFT. Em contraste aos métodos descritos anteriormente, que usam CSFs, a DFT baseia-se no conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a popularidade crescente é que a DFT, que considera a correlação eletrônica, demanda menos tempo computacional que, por exemplo, o método de interação de configurações e a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem.

A DFT pode ser usada para fazer cálculos de moléculas contendo 100 ou mais átomos em um tempo significativamente menor que estes métodos pós HF. Além disso, para sistemas envolvendo metais de transição *d*, a DFT leva a resultados que frequentemente estão em melhor concordância com o experimento que cálculos HF.

A ideia básica por detrás da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade eletrônica total (ρ) [40]. Para um sistema de n elétrons, $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade eletrônica total em um determinado ponto \mathbf{r} do espaço. A energia eletrônica E é dita ser um funcional de densidade eletrônica, representada como $E[\rho]$, no sentido que para uma dada função $\rho(\mathbf{r})$, existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para energia foi a base de alguns modelos úteis tal como o método de Thomas-Fermi (que surgiu em 1920 a partir do trabalho de E. Fermi e L. H. Thomas), e o método de HF-Slater ou método $X\alpha$, que surgiu a partir do trabalho de

J. C. Slater em 1950. Entretanto, foi apenas após 1964 que uma prova formal foi dada por Hohenberg e Kohn [41] para o fato que energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica.

Desafortunadamente, o teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz a forma com a qual o funcional da energia varia com a densidade: Este afirma somente que tal funcional existe. O próximo passo no desenvolvimento da DFT, que foi proposto por Kohn e Sham em 1965 [42], vem com a derivação de um conjunto de equações de um elétron a partir da qual, em teoria, pode-se obter a densidade eletrônica ρ .

Focaremos exclusivamente em sistemas em que elétrons emparelhados possuem os mesmos orbitais espaciais de um elétron (exatamente como na teoria HF restrita). Como foi mostrado por Kohn e Sham, a energia eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de n elétrons pode ser escrita como

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{l=1}^N \int \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{l1}} d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho], \quad (2.28)$$

onde os orbitais espaciais de um elétron $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ são os orbitais de Kohn-Sham (KS), que são soluções das equações dadas abaixo. A densidade de carga exata ρ do estado fundamental numa posição \mathbf{r} é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.29)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados e é conhecida uma vez que esses orbitais tenham sido determinados. O primeiro termo na Eq. (2.28) representa a energia cinética dos elétrons, o segundo termo representa a atração núcleo-elétron com a soma sobre todos os N núcleos com índice l e número atômico Z_l , o terceiro termo representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 e o último termo é a energia de troca-correlação do sistema, que é também um funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas.

Dos quatro termos, o último é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn nos diz que E e, portanto, E_{xc} devem ser funcionais da densidade eletrônica. Não se sabe a forma analítica exata de E_{xc} , então, utilizam-se formas

aproximadas para ele.

Os orbitais KS são encontrados ao se resolver as equações de KS, que podem ser deduzidas aplicando o princípio variacional para a energia dos elétrons $E[\rho]$ com a densidade de carga dada pela Eq. (2.29). As equações de KS para os orbitais de um elétron $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ têm a forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.30)$$

onde ε_i são as energias orbitais KS e o potencial de troca-correlação, V_{xc} , é a derivada funcional da energia de troca-correlação

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.31)$$

Se E_{xc} for conhecido, V_{xc} pode ser prontamente obtido. A importância dos orbitais KS é que eles permitem que se compute a densidade ρ da Eq. (2.29).

As equações KS são resolvidas de uma maneira autoconsistente. Inicialmente, escolhe-se a densidade de carga ρ (frequentemente se usa uma superposição de densidades atômicas para sistemas moleculares). Usando alguma forma aproximada (que é fixada em todas iterações) para a dependência do funcional E_{xc} com a densidade ρ , calcula-se V_{xc} como uma função de \mathbf{r} . Resolve-se o conjunto de equações KS para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Esse conjunto é usado para computar uma densidade melhorada a partir da Eq. (2.29), e o processo é repetido até que a densidade e energia de troca-correlação tenham convergido dentro de alguma tolerância. Então, a energia eletrônica é determinada a partir da Eq. (2.28).

Os orbitais KS de cada iteração podem ser encontrados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base. No último caso, resolvem-se as equações KS para encontrar os coeficientes da expansão do conjunto de bases. Como no método HF, uma variedade de conjuntos de funções de base pode ser usada e a experiência rica obtida em cálculos HF pode ser útil na escolha de conjuntos de bases DFT. O tempo computacional necessário para um cálculo DFT varia com a terceira potência do número de funções de base.

Vários esquemas diferentes têm sido desenvolvidos para obter formas aproximadas para o funcional de energia de troca-correlação. A principal fonte de erro na DFT usualmente surge a partir da natureza aproximada de E_{xc} . Na aproximação de densidade local (*local density*

approximation, LDA),

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

onde $\varepsilon_{xc}[\rho]$ é a energia de troca-correlação por elétron num gás de elétrons homogêneo de densidade constante. Num gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito no qual há uma distribuição contínua e uniforme de carga positiva para manter a eletro-neutralidade.

A expressão acima para a energia de troca-correlação é claramente uma aproximação, pois nem cargas positivas e nem cargas negativas estão uniformemente distribuídas em moléculas. Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, frequentemente se adiciona uma correção não-local envolvendo o gradiente de ρ na energia de troca-correlação da Eq. (2.32). A LDA com correções não-locais parece ser um dos métodos DFT mais preciso e eficiente em cálculos que envolvem complexos de metais-*d*.

Para moléculas com camada aberta e geometrias moleculares perto da dissociação, a aproximação de densidade de spin local (*local-spin-density approximation*, LSDA) dá melhores resultados que a LDA. Enquanto que na LDA, elétrons com spins opostos emparelhados um com o outro tem o mesmo orbital KS espacial, a LSDA permite tais elétrons terem diferentes orbitais KS espaciais.

A LDA e LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varie pouco com a posição. O integrando na expressão para E_{xc}^{LDA} , Eq. (2.32), é uma função somente de ρ , e o integrando de E_{xc}^{LSDA} é um funcional somente de ρ^α e ρ^β . Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA para a variação da densidade eletrônica com a posição. Eles fazem isso incluindo os gradientes de ρ^α e ρ^β no integrando. Portanto,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

onde f é alguma função das densidades de spin e de seus gradientes. As letras GGA significam aproximação do gradiente generalizado (*generalized-gradient approximation*, GGA). E_{xc}^{GGA} é usualmente separado em partes de troca e de correlação, as quais são modeladas separadamente

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.34)$$

Alguns funcionais de troca E_x de gradiente generalizado comumente usados são os de Perdew e Wang de 1986, denotado por PW86 e o de Becke de 1988, denotado por B. A forma explícita para o funcional de troca B (E_x^B) é

$$E_x^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{\frac{4}{3}} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.35)$$

onde $\chi_\sigma \equiv |\nabla \rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{\frac{4}{3}}$, $\sinh^{-1} x = \ln [x + (x^2 + 1)^{1/2}]$, b é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 u.a., que foi determinado ajustando energias de troca HF conhecidas (que são próximos a energias de troca de KS) de vários átomos e

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[(\rho^\sigma)^{\frac{4}{3}} + \rho^\beta \right]^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}. \quad (2.36)$$

Funcionais de correlação de gradiente generalizado E_c comumente usados incluem o de LeeYang-Parr (LYP) e o de Perdew de 1986 (P86). Os funcionais de troca B e de correlação P86 formam o funcional não híbrido largamente usado BP86.

Funcionais de troca-correlação híbridos são comumente usados. Um funcional híbrido mistura o funcional de energia de troca com funcionais de troca e correlação de gradiente generalizado. Por exemplo, o funcional híbrido popular B3LYP (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros) é definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exato} + a_x E_x^B + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP}, \quad (2.37)$$

onde E_x^{exato} (que as vezes é denotado por E_x^{HF} , desde que este usa a definição de HF para E_x) é dado por

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle, \quad (2.38)$$

O termo E_c^{VWN} representa o funcional da energia de correlação dado por Vosko, Wilk, e Nusair [43]. Os valores dos parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ foram ajustados de modo a fornecerem boas energias de atomização molecular experimental. Neste Trabalho, utilizamos o funcional B3PW91 [44], o qual na Eq. (2.37) usa a correlação não local fornecida por Perdew/Wang 91 no lugar de E_c^{LYP} .

2.6 Transformação Douglas-Kroll-Hess

Algumas aproximações não relativísticas usadas para resolver problemas físicos podem ser pouco afetadas pelos chamados efeitos relativísticos, isto é, seus resultados numéricos podem não desviar significativamente de uma descrição relativística correta. Por exemplo, é o caso da aplicação da mecânica newtoniana à movimentos de objetos na vida diária. No entanto, existem muitas situações físicas onde o desvio de uma descrição não relativística de um valor experimental não pode ser negligenciado. Em tais casos, é desejável descrever o efeito relativístico numérico por uma teoria, que seja tão consistente quanto possível com os princípios fundamentais da física. Há cerca de 30 anos, percebeu-se que tal situação surgiu na química de elementos pesados [45, 46]. Para o cálculo do efeito relativístico numérico em sistemas moleculares, a química quântica relativística tem sido desenvolvida desde então. Esta formulação usa o Hamiltoniano de Dirac para um elétron

$$\hat{h}_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)c^2 + V_{nuc}, \quad (2.39)$$

onde a matriz de Dirac pode ser representada como de costume, isto é, $\boldsymbol{\alpha}$ é um vetor tridimensional contendo a matriz de spin de Pauli, β é uma matriz diagonal com elementos $(1, 1, -1, -1)$, c é a velocidade da luz e V_{nuc} o potencial externo.

As matrizes têm que cumprir certas relações a fim de satisfazer a equação básica da mecânica quântica, isto é, a equação de movimento $\hat{h}_D\psi_R = i\partial\psi_R/\partial t$. Estas relações requerem que $\boldsymbol{\alpha}$ e β sejam pelo menos uma matriz quatro por quatro. Portanto, a função de onda correspondente é um vetor com quatro componentes, chamado de 4-spinores, onde ψ_R contém quatro componentes para caracterizar o estado quântico de um elétron.

As duas componentes mais baixas (ψ_S) são geralmente pequenas comparadas com as duas componentes mais altas (ψ_L) para cargas nucleares menores que $Z = 100$ (ambas, ψ_S e ψ_L , são vetores de duas componentes: 2-spinores); por esta razão elas são chamadas componentes pequena (ψ_S) e grande (ψ_L) do spinor, respectivamente. É importante notar que os termos fora da diagonal das três matrizes 4×4 em $\boldsymbol{\alpha}$ acoplam os componentes pequeno e grande.

O hamiltoniano de Dirac é agora aplicado como um substituto para o operador de um elétron de Schrödinger no hamiltoniano eletrônico para n elétrons e N núcleos atômicos na

forma de primeira quantização,

$$\hat{H}_{el,D} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{D,i} + \sum_{i<j}^N \hat{g}_{ij} \quad (2.40)$$

com os operadores de interação elétron-núcleo e elétron-elétron dados por

$$V_{nuc,i} = \sum_{j=1}^N \frac{-Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} \quad (2.41)$$

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.42)$$

para as interações de Coulomb instantâneas entre núcleos e elétrons pontuais.

A principal desvantagem dos métodos de quatro componentes surge a partir de um problema conceitual. É a ocorrência dos estados positrônicos, que são estados com energias negativas separados por cerca de $-2c^2$ dos estados eletrônicos ligados. A conotação positrônico sugere que há um significado físico inerente a esse estado.

O oposto, contudo, é o caso: O hamiltoniano de Dirac na Eq. (2.40) restringe o tratamento da mecânica quântica para sistemas químicos típicos num certo intervalo de energia; processo de criação de partícula não precisa ser considerado e o número de partículas não troca. Além disso, pósitrons caracterizariam energias positivas, mas os estados positrônico têm energias negativas.

Por último, mas não menos importante, nos cálculos reais os estados de energias negativas são geralmente representados por funções tipo gaussianas (*Gaussian-Type Functions*, GTFs) locais, que não descrevem adequadamente tais estados do contínuo [lembra-se que o potencial elétron-núcleo externo no hamiltoniano eletrônico da Eq. (2.40) só é atrativo para estados (ligados) eletrônicos por causa do sinal negativo na Eq. (2.41) decorrente da carga negativa dos elétrons]. Portanto, os estados positrônicos não possuem significado físico e são artefatos problemáticos na química quântica relativística de quatro componentes.

Seria desejável substituir a teoria de quatro componentes por uma aproximação de mesma precisão, mas sem fazer qualquer referência aos estados positrônicos de energia negativas. Dois tipos diferentes de tais aproximações de “redução” têm sido desenvolvidos: técnicas de eliminação e de transformação [47, 48].

Uma vez que os esquemas de eliminação não são perfeitos quando os operadores são dependentes da energia (caso contrário, a aproximação de ordem mais baixa é usada), eles parecem ser menos elegantes a partir de um ponto de vista formal que os esquemas de transformação, embora eles sejam numericamente muito eficientes na prática [49, 50].

As técnicas de transformação visam uma diagonalização em forma de bloco do hamiltoniano de Dirac [48],

$$h_{bd} = U h_D U^\dagger = \begin{pmatrix} h_+ & 0 \\ 0 & h_- \end{pmatrix}, \quad (2.43)$$

a fim de obter um hamiltoniano na forma de bloco superior h_+ de dimensão reduzida, que é apropriado somente para a descrição relativística de elétrons (o bloco mais baixo h_- , que é responsável pelos estados de energias negativas, é simplesmente negligenciado). Ver Fig.(2.1) para uma representação gráfica.

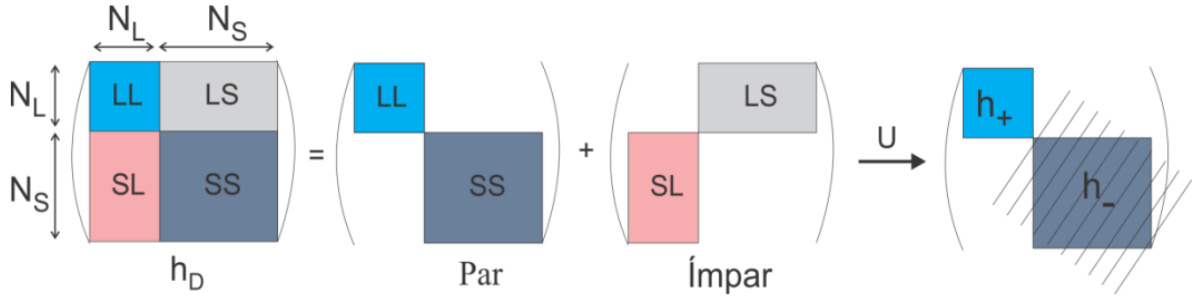


Figura 2.1: Representação esquemática do hamiltoniano de Dirac com N_L funções de base para ψ_L e N_S funções de base para a expansão de ψ_S . O esquema também demonstra como o hamiltoniano de Dirac pode ser decomposto em uma soma de operadores pares, isto é, bloco diagonal, e ímpares, fora da diagonal. Bloco h_- não será calculado.

Por uma questão de simplicidade, a transformação unitária na Eq. (2.43) foi aplicada para o hamiltoniano de Dirac de um elétron num campo externo. A generalização para um número de partículas arbitrário pode ser derivada em termos da formulação do produto tensorial usual para a construção do hamiltoniano de muitas partículas.

A transformação linear U é escolhida como sendo unitário, a fim de preservar a normalização de estados bem como o espectro do hamiltoniano. A função de onda de quatro componentes transformada é então obtida como [48]

$$\begin{aligned} \phi &= U\psi \\ &= U \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{LL}\psi_L & U_{LS}\psi_S \\ U_{SL}\psi_L & U_{SS}\psi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_L \\ \phi_S \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.44)$$

com $\phi_S = 0$ para estados eletrônicos. A equação da mecânica quântica básica de movimento para um elétron relativístico nesta formulação é obtida como

$$h_+ \phi_L = i \frac{\partial \phi_L}{\partial t}, \quad (2.45)$$

ou na forma estacionária para h_+ independente de t ,

$$h_+ \phi_L = E_+ \phi_L. \quad (2.46)$$

A técnica de transformação mais importante é chamada de método DKH. Para a derivação do hamiltoniano DKH é obrigatório tratar explicitamente U como uma transformação de Fody-Wouthuysen de partícula livre.

Utilizando transformações apropriadas, pode-se mostrar que o hamiltoniano DKH de segunda ordem (*second-order* DKH, DKH2), que foi utilizado nesse trabalho, no espaço dos momentos tem a seguinte forma [51]

$$h_{D2} = \beta E_p + \varepsilon_1 + \beta \left(W_1 E_p W_1 + \frac{1}{2} \{W_1^2, E_p\} \right), \quad (2.47)$$

onde W_1 é uma matriz anti-Hermitiana [51]. Utilizando as autofunções do Hamiltoniano de Dirac associadas com os autovalores positivos da energia e

$$E_p = \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2},$$

onde ε_1 é dado por

$$\varepsilon_1 = A(V_{ext} + R V_{ext} R) A$$

e V_{ext} é o potencial externo, com

$$A = \sqrt{\frac{E_p + m}{2E_p}}, \quad R = \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}}{E_p + m}.$$

Funções de onda moleculares podem ser obtidas com o hamiltoniano de Douglas-Kroll (DK) da mesma forma que soluções são obtidas no caso não relativístico, e investigações de sistemas contendo átomos pesados por meio de métodos de estruturas eletrônicas DK têm dado

resultados encorajadores quando comparados com resultados totalmente relativísticos [52]. No próximo capítulo as funções de base e bases mais usadas na literatura serão apresentadas.

Funções de Base e Bases

Cálculos atômicos utilizavam métodos de integração numérica para resolver as equações HF. As funções radiais resultantes dessas equações eram tabeladas para vários valores de r . Em 1951, Roothaan propôs representar os orbitais HF como uma combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas funções de base. Desde então, com o desenvolvimento do método HFR e com o crescente número de aplicações desse método, tem havido uma procura grande por funções de base que melhor descrevam as propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares. A escolha da base é fundamental em cálculos HFR. As bases são denominadas de acordo com o tipo de função de base, com o número de funções usadas na expansão e com as características destas funções, sendo estas características associadas aos parâmetros a serem otimizados.

Neste Capítulo, são apresentadas as funções base e conjuntos de bases mais utilizadas na literatura. São discutidas as STFs e GTFs, suas vantagens e desvantagens. É feita uma discussão a respeito do número de funções utilizadas para representar orbitais atômicos. As Funções de polarização e difusa, presentes em alguns conjuntos de bases, são discutidas devido sua importância na descrição de elétrons que participam efetivamente da ligação química.

3.1 Funções Tipo Slater

Devido à dificuldade em expressar os orbitais atômicos (*Atomic orbital*, AO) em termos de funções radiais hidrogenóides, Slater propôs, em 1930, representar um AO usando funções

exponenciais sem nós

$$R_{n',s} = r^{n'-1} e^{-(Z-s)r/n'}, \quad (3.1)$$

onde n' é o número quântico principal efetivo, que é tabelado em termos do número quântico principal n , Z é o número atômico e s é uma constante de blindagem, ambos dados pelas regras de Slater [53] e válidos para quase toda a tabela periódica. Para $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ e $n' = 1, 2, 3, 3, 7, 4, 0, \dots$, pelas regras de Slater, tem-se:

$$\begin{aligned} R_{1s} &\approx e^{-\xi_{1s}r}, \\ R_{2s} &\approx r e^{-\xi_{2s}r}, \\ R_{3s} &\approx r^2 e^{-\xi_{3s}r}, \\ R_{4s} &\approx r^{2,7} e^{-\xi_{4s}r}, \end{aligned}$$

onde $\xi_{ns} = -(Z-s)r/n'$ é um parâmetro variacional. Bagus e colaboradores [54] desenvolveram em 1972 um programa SCF atômico geral e eficiente, que se baseia no método de expansão analítica. Utilizando este programa Clementi e Roetti [55] calcularam em 1974 um número grande de orbitais atômicos analíticos para os átomos de He até Kr. As funções de base utilizadas por Clementi e Roetti possuem a seguinte forma radial

$$R_{n,l} = (2\xi)^{n+1/2} (2!) r^{n-1} e^{-\xi r}, \quad (3.2)$$

onde o expoente orbital ξ foi determinado através da minimização da energia eletrônica total do átomo e n só pode assumir valores inteiros. Estas funções são conhecidas como STFs

3.2 Funções Tipo Gaussianas

Em 1950, Boys propôs o uso de GTFs em cálculos moleculares para facilitar a solução de integrais envolvendo mais de dois núcleos, uma vez que o uso de STFs torna-se muito complicado nestes casos [56]. Ao nível atômico, STFs são mais precisas que GTFs [57]. Sabe-se que integrais envolvendo GTFs centradas em dois núcleos diferentes podem reduzir-se a integrais centradas em um único ponto. As GTFs possuem a seguinte forma radial

$$R_{\xi,n,l,m}(r) = (2n-2-l) e^{-\xi r^2/a_0^2}, \quad (3.3)$$

onde ξ é um parâmetro variacional. As GTFs apresentam certa deficiência na descrição de regiões próximas e afastadas do núcleo. Consequentemente, para descrever satisfatoriamente estas regiões, deve-se utilizar mais GTFs que STFs para representar adequadamente os orbitais atômicos. Em Física Molecular o tempo computacional cresce com o número de parâmetros a serem otimizados, portanto, em geral usam-se GTFs contraídas com o objetivo de diminuir o número de coeficientes a serem otimizados. Em cálculos de estruturas moleculares, torna-se inviável o uso de STFs devido às dificuldades dos cálculos de integrais multicêntricas de dois elétrons. Para contornar este problema, faz-se uso de GTFs, uma vez que duas GTFs de centros diferentes equivalem a uma GTF centrada em um único ponto [58].

3.3 Conjunto de Bases Mínimo

O conjunto de bases mínimo, também conhecido como *single-zeta*, usa uma única função para representar cada AO ocupado com números quânticos n e l . Por exemplo, para o H e He têm-se apenas uma única função para representar o orbital $1s$, Li e Ne têm-se cinco funções para representar os orbitais $1s, 2s, 2p_{x,y,z}$, Na e Ar têm-se nove funções para representar os orbitais $1s, 2s, 2p_{x,y,z}, 3s, 3p_{x,y,z}$ e assim por diante. Devido às limitações deste conjunto, ele nos fornece apenas informações qualitativas a respeito da ligação química.

Para um conjunto de bases mínimo, deve-se ter uma função de base precisa, de modo que possa compensar o número reduzido de funções utilizadas em cálculos atômicos e moleculares. Como os resultados de inúmeras propriedades físicas obtidas com bases mínimas não foram satisfatórios, conjuntos maiores foram propostos.

3.4 Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido

Com a finalidade de melhorar a precisão dos resultados gerados por uma base mínima, utilizam-se duas funções para descrever cada orbital atômico correspondente. A este conjunto dá-se o nome de *double-zeta*, onde se representa cada orbital por uma combinação linear de duas funções de base de expoentes diferentes. Este conjunto de bases pode ser utilizado em cálculos de moléculas de tamanho médio.

Com o intuito de melhorar a precisão da função de onda total, faz-se necessário aumentar o número de funções de base. A qualquer conjunto maior que o *double-zeta* dá-se o nome de conjunto estendido. Este último, em geral, é utilizado em cálculos de propriedades de moléculas pequenas.

3.5 Bases de Valência

Em cálculos moleculares, pode-se também utilizar um conjunto de bases de valência. Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais externos (orbitais de valência) dos átomos que participam das ligações químicas. Geralmente, utilizam-se as bases de valência em cálculos semi-empíricos de moléculas grandes.

3.6 Bases de Valência Separada

As bases de valência separada nada mais são que uma extensão das bases de valência. Nesta base, as funções de valência são duplicadas. As bases de valência separada 3-21G [59], 4-31G [60] e 6-31G [61], têm duas funções de base para cada orbital de valência, enquanto que uma única função é usada para descrever cada orbital da camada interna, uma vez que as camadas internas atômicas contribuem pouco para a maioria das propriedades físicas e químicas de moléculas.

A forma da base 6-31G é idêntica à 4-31G, exceto que os orbitais das camadas internas são substituídos por uma combinação linear de seis Gaussianas. A diferença da base 6-311G [62] para a base 6-31G é que se adiciona mais uma função Gaussiana primitiva para descrever a camada externa.

3.7 Funções de Polarização

A adição de funções de polarização aos conjuntos de bases atômicas permite uma melhor descrição dos elétrons em um orbital molecular, uma vez que se consegue uma descrição das deformações sofridas pelos orbitais atômicos que participam de uma ligação química. O orbital atômico é a região do espaço onde há maior densidade de probabilidade de encontrar o elétron. Mesmo sabendo que para regiões afastadas do núcleo a probabilidade de encontrar elétrons é pequena (mesmo para átomos no estado fundamental), em cálculos atômicos precisos, deve-se considerar a probabilidade de encontrar elétrons em orbitais desocupados.

É possível obter bons resultados de propriedades químicas de moléculas como energia de dissociação, momentos dipolares, etc., através da inclusão de funções de polarização a um conjunto de bases. Dentre os conjuntos de bases contendo funções de polarização mais utilizados na literatura destacam-se: STO-3G*, 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, 6-3111**. Os conjuntos de bases 6-31G* e 6-31G** são formados pela adição de funções de polarização à base 6-31G. Um asterisco (*) indica que funções de polarização de simetria *d* foram adicionadas aos átomos

pesados, e a presença de dois asteriscos (**) indica que além de adicionar funções de polarização de simetria d aos átomos pesados, uma função de polarização de simetria p foi adicionada ao átomo de hidrogênio.

3.8 Funções Difusas

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. As funções difusas são mais usadas para átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de descrever satisfatoriamente os complexos metálicos, uma vez que átomos metálicos possuem orbitais de simetria d , que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo.

Os conjuntos 3-21+G; 6-31+G* são formados a partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G* através da adição de quatro funções altamente difusas (s, p_x, p_y, p_z) a cada átomo pesado. Os conjuntos 3-21++G e 6-31++G* também incluem uma função s altamente difusa em cada átomo de hidrogênio.

3.9 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Mohallem e colaboradores [63] desenvolveram o método coordenada geradora HF (*generator coordinate HF, GCHF*), que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares [64, 65].

Jorge e de Castro [66] introduziram uma modificação ao método GCHF, que produziu melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenada geradora, Ω_k , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três sequências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{mim} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, K, \\ \Omega_{mim} + (k-1)\Delta\Omega, & k = K+1, \dots, L, \\ \Omega_{mim} + (k-1)\Delta\Omega, & k = L+1, \dots, M, \end{cases} \quad (3.4)$$

Tal procedimento foi denominado método GCHF melhorado. Agora, para um dado valor de M , o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq.(3.4) é três vezes maior que do método GCHF original. Jorge e de Castro denominaram os conjuntos de bases gerados pelo método GCHF melhorado de triplamente otimizados.

Deve-se observar que o uso da Eq.(3.4) faz com que uma malha de pontos de discretização Ω_k não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usa-se três sequencias aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

Resultados e Discussão

Geometrias otimizadas DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH dos estados fundamentais dos aglomerados de irídio com até 8 átomos foram determinadas. A partir dessas geometrias, energia de ligação, potenciais de ionização verticais e diferenças de energias HOMO-LUMO foram calculadas.

Para os aglomerados de irídio, é a primeira vez que todos os elétrons são levados em consideração na determinação de tais propriedades. Esses resultados servem como referência para cálculos ECP futuros. Usando o conjunto ATZP-DKH, as polarizabilidades de dipolo médias estáticas e as anisotropias das polarizabilidades também foram relatadas.

4.1 Detalhes Computacionais

Como o irídio é um elemento pesado, é necessário considerar simultaneamente tanto a correlação eletrônica quanto os efeitos relativísticos em cálculos de propriedades de aglomerados de irídio. Assim, o tempo computacional aumenta rapidamente com o tamanho do aglomerado. Para reduzir o custo computacional, algumas estratégias têm sido utilizadas. Por exemplo, ECP relativístico juntamente com um conjunto de bases de valência têm sido usados com sucesso para estudar estruturas eletrônicas de aglomerados de metais. Por outro lado, para aglomerados de metais pequenos, a DFT relativística com um conjunto de bases para todos elétrons de alta qualidade podem ser usados ao invés de ECP.

Ao nível Douglas-Kroll-Hess de segunda ordem (DKH2) [67–69], o funcional de Becke de três parâmetros para troca e de Perdew-Wang 91 para correlação (B3PW91) [70, 71] em conjunção com o conjunto de bases para todos os elétrons relativísticos de qualidade tripla zeta

de valência mais funções de polarização e uma função difusa de simetria d (TZP+1d-DKH) [72] tão bem como o conjunto aumentado TZP-DKH (ATZP-DKH) [72] foram utilizados neste trabalho. Esses conjuntos estão disponíveis em diferentes formatos em <http://qcgv.ufes.br> e têm sido usados com sucesso por nós e por outros grupos de pesquisa para determinar estruturas eletrônicas de átomos [72], moléculas [73–77] e aglomerados de metais alcalinos e de transição [32–35]. Da mesma forma, a eficiência do funcional B3PW91 em estudos de aglomerados metálicos pode ser confirmada nas Refs.[13, 32–34] e referências lá citadas. Através de todos os cálculos, as funções gaussianas harmônicas esféricas e o programa Gaussian 03 [78] foram utilizados.

Inicialmente, as geometrias dos aglomerados de irídio foram otimizadas ao nível DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH e, então, as energias de ligação, os potenciais de ionização e as diferenças de energias HOMO-LUMO foram calculadas ao mesmo nível de teoria. Em seguida, as polarizabilidades DKH2-B3PW91/ATZP-DKH foram avaliadas. É importante ressaltar que para os aglomerados de irídio, esta é a primeira vez que todos os elétrons foram considerados em cálculos dessas propriedades e que nossos resultados podem ser úteis para verificar a precisão que pode ser alcançada com ECP.

Para calcular as propriedades mencionadas acima, as seguintes equações foram usadas

$$VIP = E(n-1) - E(n), \quad (4.1)$$

$$E_g = E(LUMO) - E(HOMO), \quad (4.2)$$

$$BE = NE_{Ir} - E_{IrN}, \quad (4.3)$$

onde $E(n-1)$ e $E(n)$ são, respectivamente, as energias dos aglomerados contendo $(n-1)$ e n elétrons e N é o número de átomos de irídio. A polarizabilidade de dipolo média e a anisotropia da polarizabilidade são definidas como

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy})/3, \quad (4.4)$$

$$\Delta\alpha = (1/2)^{1/2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2}. \quad (4.5)$$

4.2 Estruturas dos aglomerados de irídio

Sabe-se que o número de isômeros aumenta rapidamente com o tamanho do aglomerado de irídio. Portanto, para aglomerados com cinco ou mais átomos, torna-se praticamente

impossível estudar todos os isômeros para determinar o mais estável. Com o propósito de reduzir o número de aglomerados a serem investigados, a experiência adquirida na construção de aglomerados metálicos tem sido utilizada para escolher as configurações possíveis. Além disso, a fim de prever corretamente os estados de spin dos aglomerados de irídio, também é indispensável considerar estados de spin altos devido à configuração eletrônica do átomo no estado fundamental ($5d^7 6s^2$). Recentemente, as geometrias e estados de spin dos estados fundamentais de aglomerados pequenos de irídio foram bem estabelecidas através de diferentes aproximações teóricas [10, 12, 13, 22, 79]. As simetrias do grupo de pontos e multiplicidades determinadas nas Refs.[10, 12, 13] foram usadas por nós para otimizar as geometrias dos aglomerados Ir_N ($N \leq 8$) com o modelo DKH2-B3PW91/TZP +1d-DKH. As geometrias de equilíbrio obtidas com este procedimento são exibidas na Fig.4.1, enquanto que os comprimentos de ligação médios (R_{ave}) correspondentes são mostrados na Tabela 4.1 [80]. Para fins de comparação, valores teóricos calculados com outras aproximações também foram incluídas [10, 12] nesta Tabela. A partir da Fig.4.1, pode-se notar que o aglomerado Ir_4 , como o Ru_4 [81], tem uma estrutura planar quadrada, enquanto que os outros aglomerados de irídio maiores possuem estruturas tridimensionais (3D). Lembremos que os aglomerados de quatro átomos de Pt, Pd e Rh preferem a estrutura tetraédrica.

Para o dímero, não há dados experimentais disponíveis para o comprimento de ligação e a frequência vibracional harmônica. No entanto, Lombardi e colaboradores [82] obtiveram indiretamente 2,23 Å (regra de Pauling) e 280 cm^{-1} , respectivamente, que estão em concordância boa com nossos resultados (2,190 Å e $291,7\text{ cm}^{-1}$) [80].

Para o trímero, consideramos apenas a simetria D_{3h} de acordo com as Refs.[12, 13]. Nessas referências, efeito relativístico escalar e os funcionais B3LYP e BPW91 em conjunção com conjuntos de bases de valência ECP foram empregados. Em contraste, ao nível de aproximação regular de ordem zero (*zero order regular approximation*, ZORA), usando o funcional não-híbrido BP86 e os conjuntos de bases tripla-zeta de caroço congelado mais funções de polarização, Ping e colaboradores [10] previram a simetria C_{2v} para o estado fundamental de Ir_3 . A previsão obtida a partir de funcionais híbridos foi escolhida por nós, porque ela é mais confiável em cálculos de estruturas de aglomerados. O valor R_{ave} avaliado neste trabalho (2,347 Å) é próximo ao obtido por Chen e Dixon [12] (2,389 Å).

Para o tetrâmero, mais uma vez, enquanto que os funcionais B3LYP e BPW91 previram a simetria D_{4h} para o estado fundamental, o funcional BP86 convergiu para a simetria C_{2v} . Os

comprimentos de ligação médios calculados com as aproximações DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH (2,296 Å) e a relativista B3LYP/aug-cc-pVDZ-pp (2,348 Å) [12] concordam muito bem um com o outro.

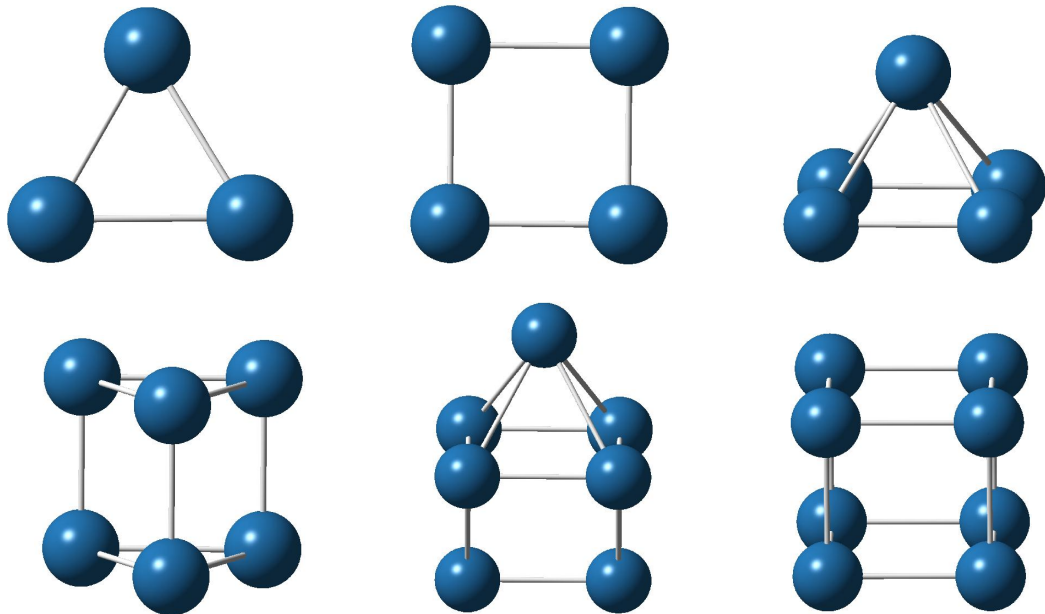


Figura 4.1: Estruturas dos estados fundamentais dos aglomerados neutros de irídio, Ir_N ($N = 3 - 8$).

Para Ir_N ($N \geq 5$), nossos valores de R_{ave} são sistematicamente menores que aqueles reportados nas Refs. [12, 13] mas, em geral, em concordância satisfatória com eles. Finalmente, podemos notar que as distâncias médias DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH de todos os aglomerados estudados não excedem o comprimento de ligação experimental volumétrico de 2,715 Å.

4.3 Estabilidade

A partir das geometrias otimizadas relatadas na Seção 4.2, as energias de ligações (*binding energy*, BE) dos aglomerados de irídio foram calculadas e apresentadas na Tabela 4.1 [80]. Para avaliar a precisão das BEs obtidas neste trabalho com o modelo DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH, valores teóricos de referência, a saber: Estimativas [12] de conjuntos de bases completos (CBS) obtidas a partir de cálculos CCSD(T)/aug-cc-pVNZ ($N = D, T, Q, 5$) também foram incluídas nesta Tabela.

Para Ir_2 , a BE DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH de 3,699 eV está em excelente concordância com os dados experimentais de $3,46 \pm 0,12$ eV [83] e $3,7 \pm 0,7$ eV [84]. Nosso BE concorda bem também com a estimativa CBS que é de 3,799 eV [12].

Tabela 4.1: Comprimento de ligação médio (R_{ave}), energia de ligação (BE), potencial de ionização vertical (VIP) e diferença de energias HOMO-LUMO (E_g) [80] calculados para os aglomerados de irídio nos estados fundamentais.

Aglomerado	Multiplicidade	R_{ave} (Å)		BE (eV)		VIP (eV)		E_g (eV)	
		TZP+1d-DKH ^a	Literatura	TZP+1d-DKH ^a	CBS ^d	TZP+1d-DKH ^a	TZP+1d-DKH ^a	TZP+1d-DKH ^a	TZP+1d-DKH ^a
Ir	4	-	-	-	-	8,690		2,562	
Ir ₂ ($D_{\infty h}$)	5	2,190	2,228 ^b	3,699	3,799	9,472		2,262	
Ir ₃ (D_{3h})	4	2,347	2,389 ^b	7,703	7,637	8,390		2,392	
Ir ₄ (D_{4h})	9	2,296	2,348 ^b	12,051	12,645	7,586		0,851	
Ir ₅ (C_{4v})	8	2,418	2,431-2,538 ^c	16,703	14,397	7,027		0,926	
Ir ₆ (D_{3h})	9	2,369	2,367-2,491 ^c	22,591	23,742 ^c	7,454		0,849	
Ir ₇ (C_{2v})	12	2,439	2,520 ^b	28,605	26,196	7,420		1,491	
Ir ₈ (O_h)	13	2,364	2,429 ^b	35,336	34,414	7,489		1,875	

^aEste trabalho (DKH2-B3PW91). Conjunto de bases para todos os elétrons DKH da Ref.[71]. ^bResultado B3LYP da Ref.[12]. Usando o conjunto de bases aug-cc-pVDZ-pp com o pseudopotencial relativístico apropriado. ^cResultados ZORA-BP86 da Ref.[10]. O conjunto de bases tripla-zeta de caroço congelado mais funções de polarização foi usado. ^dEstimativas [12] do conjunto de bases completo obtidas a partir de cálculos CCSD(T)/aug-cc-pVNZ (N=D, T, Q, 5).

A Tabela 4.1 mostra que as BEs DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH [80] aumentam com o tamanho do aglomerado e, com exceção de Ir_5 e Ir_7 , elas estão em excelente concordância com os resultados CCSD(T)/CBS [12]. De Ir_2 até Ir_8 , também avaliamos a energia de ligação por átomo (BE/N), a saber: 1,850, 2,568, 3,013, 3,341, 3,765, 4,086 e 4,417 eV. Como BE , BE/N aumenta com o tamanho do aglomerado de irídio. No entanto, como o gráfico de BE/N versus N apresenta picos pequenos sobre os aglomerados numerados pares, isso é um indicativo que eles são levemente mais estáveis que os aglomerados numerados ímpares. Quando N vai para infinito, espera-se que a energia de ligação por átomo se aproxime da energia coesiva (6,94 eV) [85] do irídio volumétrico. No entanto, BE/N do aglomerado Ir_8 ainda está longe deste valor. Para atingir o valor de 6,94 eV, é necessário considerar aglomerados maiores.

A tabela 4.1 exibe os potenciais de ionização verticais DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH [80] dos aglomerados de irídio. Essa propriedade reflete a capacidade de um aglomerado perder um elétron. Duas características gerais podem ser observadas na Tabela 4.1: *i*) Ir_2 apresenta o maior valor do VIP . *ii*) De Ir_4 até Ir_8 , os $VIPs$ exibem uma característica oscilante ímpar-par com os valores máximos e mínimos ocorrendo para os aglomerados numerados pares e ímpares, respectivamente. Esse resultado sugere mais uma vez que os aglomerados numerados pares são mais estáveis que os aglomerados numerados ímpares mais próximos.

Para Ir , é importante notar que o VIP experimental de 8,967 eV [86] está em boa concordância com nosso valor de 8,690 eV. Isso sugere que os $VIPs$ relatados neste trabalho parecem ser confiáveis.

4.4 Atividade Catalítica

Na Tabela 4.1, as diferenças de energias HOMO-LUMO DKH2-B3PW91 /TZP+1d-DKH [80] dos aglomerados de irídio são mostradas. A diferença de energia HOMO-LUMO é um parâmetro crucial para estudar estruturas eletrônicas de moléculas e aglomerados, porque está associada com a atividade química do sistema eletrônico. Em nosso caso, um valor de E_g pequeno indica que o aglomerado de irídio é quimicamente ativo, enquanto que um valor grande indica que o aglomerado é estável. Neste trabalho, a diferença de energia HOMO-LUMO será usada para medir a atividade catalítica de um determinado aglomerado.

Na Tabela 4.1, pode-se ver que os três primeiros aglomerados têm os valores maiores de E_g , sendo E_g de Ir o maior de todos. Em contraste, Ir_4 e Ir_6 possuem as menores diferenças de energias HOMO-LUMO, conseqüentemente, eles possuem alta reatividade. Lembramos que as

atividades catalíticas desses dois aglomerados em suporte sólido foram observadas previamente [19, 20]. A partir de $N \geq 4$, Ir_8 exibe a maior diferença de energia HOMO-LUMO DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH e é pelo menos duas vezes tão grande quanto aquelas do tetrâmero e do hexâmero (ver Tabela 4.1). Talvez, isso possa explicar a possível atividade catalítica baixa do octâmero. Isto sugere também que o octâmero pode ser uma célula estável para construir aglomerados maiores.

Feng e colaboradores [22], estudando aglomerados de Ir_N ($N = 4, 6, 8, 10$) com o método HF e um conjunto de bases ECP, verificaram que os aglomerados Ir_4 e Ir_6 sem suporte sólido são de reatividade dependente do tamanho, enquanto que Ir_8 e Ir_{10} podem ser de comportamento não catalítico. As magnitudes dos valores de E_g calculadas neste trabalho são significativamente menores que aqueles da Ref.[22]. Isso não é surpreendente, uma vez que essas duas aproximações teóricas são completamente diferentes uma da outra. Levamos em consideração correções de correlação eletrônica e efeitos relativísticos, enquanto que Feng e colaboradores não levaram. Em resumo, nossos resultados mais confiáveis adicionam credibilidade às interpretações feitas por Feng colaboradores em 1997 sobre as reatividades dos aglomerados de irídio.

4.5 Polarizabilidades

A polarizabilidade estática está intimamente associada com as características estruturais e propriedades eletrônicas dos aglomerados. Neste trabalho, as polarizabilidades de dipolo médias, polarizabilidades de dipolo médias por átomo e anisotropias das polarizabilidades estáticas de aglomerados de irídio pequenos foram pela primeira vez calculadas e exibidas na Tabela 4.2 [80]. O modelo DKH2-B3PW91/ATZP-DKH foi utilizado.

Para Ir , o único valor de $\bar{\alpha}$ disponível na literatura foi obtido ao nível de teoria LDA relativístico [83]. Esse valor (51 *a.u.*) é maior que o nosso (41,87 *a.u.*). Não é a primeira vez que o funcional LDA superestima os resultados de polarizabilidades de dipolo médias [87]. Por outro lado, usando o método DKH2-B3PW91 e o conjunto de bases Sapporo-DKH3-QZP aumentado com funções difusas ([12s10p8d5f3g2h]) [88], obtivemos 43,37 *a.u.*, que está em excelente concordância com nosso resultado.

A Tabela 4.2 mostra que os valores de $\bar{\alpha}$ aumentam com o tamanho do aglomerado, isto é, a proporcionalidade tão esperada com o número total de elétrons ocorre. Características semelhantes foram detectadas para os aglomerados de cobre, prata e ouro [32–34]. Podemos notar

que as polarizabilidades de dipolo médias dos aglomerados de irídio são, em geral, ligeiramente menores que as correspondentes dos aglomerados de ouro [34].

Para $N \leq 4$, os valores de $\bar{\alpha}/N$ apresentam uma tendência oscilatória ímpar-par similar àqueles dos aglomerados de cobre, prata e ouro. Esta característica está relacionada com as oscilações ímpar-par das diferenças de energias HOMO-LUMO DKH2-B3PW91/ATZP-DKH (ver Tabela 4.1). O aglomerado com maior valor de E_g é mais estável, conseqüentemente, sua polarizabilidade de dipolo média por átomo diminui. Essa tendência é claramente vista em nossos resultados. Como esperado, o tetrâmero apresenta o maior valor de $\bar{\alpha}/N$. A tendência oscilatória cessa em $N = 4$ porque uma transição ocorre de estruturas bidimensionais (2D) para estruturas tridimensionais (3D) mais compactas. A partir de $N \geq 5$, podemos notar um decréscimo da polarizabilidade de dipolo média por átomo com o aumento do tamanho do aglomerado, enquanto que, com exceção do aglomerado do Ir_6 , as diferenças de energias HOMO-LUMO aumentam. Para Ir_6 , a simetria da estrutura (D_{3h}) parece ser mais importante que E_g . Lembramos que para $N \geq 5$, a energia de ligação por átomo aumenta com o número de átomos no aglomerado. Isso é um indicativo que aglomerados com ligações fortes têm valores de polarizabilidades por átomo mínimos, o que está em concordância com o MPP.

Embora a magnitude da diferença HOMO-LUMO esteja diretamente relacionada com a polarizabilidade, esta não é a única dependência. Há a influência da geometria também. De fato, é a competição entre essas duas contribuições que determina o valor da polarizabilidade. Sabe-se que diferença de energias HOMO-LUMO grande conduz a uma estabilização química, mas a estabilidade química de um aglomerado também depende das geometrias 2D e 3D altamente simétricas, que contribui para uma redução da polarizabilidade estática.

A discussão apresentada no parágrafo anterior pode explicar porque Ir_3 e Ir_6 , mesmo tendo simetrias similares (D_{3h}), a polarizabilidade dipolo média por átomo de Ir_3 é maior que aquela do Ir_6 . O último aglomerado tem uma estrutura mais compacta (3D) que o primeiro (2D). Raciocínio semelhante explica as polarizabilidades por átomo obtidas para os aglomerados Ir_4 (2D) e Ir_8 (3D). Indo de Ir_3 para Ir_4 , $\bar{\alpha}/N$ aumenta, porque os elétrons em Ir_4 são menos atraídos pelos núcleos que aqueles de Ir_3 , resultando numa estrutura mais aberta. O oposto ocorre quando uma análise similar é realizada com Ir_6 e Ir_8 .

A anisotropia da polarizabilidade mede a deformação da distribuição de carga devido a presença de um campo elétrico externo. Uma diminuição dessa propriedade é um indicativo que a distribuição de cargas é mais esfericamente simétrica.

Tabela 4.2: Polarizabilidade média de dipolo ($\bar{\alpha}$), polarizabilidade média de dipolo por átomo ($\bar{\alpha}/N$) elétricas estáticas e anisotropia da polarizabilidade ($\Delta\alpha$) [80] para os aglomerados de irídio nos estados fundamentais. Todos os valores estão em *a.u.*

Aglomerado	ATZP-DKH ^a		
	$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha}/N$	$\Delta\alpha$
Ir	41,87	41,87	0,14
Ir ₂ ($D_{\infty h}$)	85,55	42,77	69,25
Ir ₃ (D_{3h})	117,24	39,08	36,20
Ir ₄ (D_{4h})	181,30	45,33	101,03
Ir ₅ (C_{4v})	199,90	39,98	72,01
Ir ₆ (D_{3h})	226,91	37,82	24,82
Ir ₇ (C_{2v})	257,03	36,72	60,91
Ir ₈ (O_h)	277,28	34,66	0,00

^a Este trabalho (DKH2-B3PW91). Conjunto de bases para todos os elétrons da Ref.[71]

É interessante ressaltar que há uma queda abrupta da anisotropia da polarizabilidade indo do dímero para o trímero (ver Tabela 4.2). Isso ocorre porque Ir_3 tem uma estrutura mais compacta que Ir_2 . Lembramos que esses aglomerados pertencem aos grupos de pontos D_{3h} e $D_{\infty h}$, respectivamente. Do tetrâmero para o pentâmero, observa-se outra redução da anisotropia da polarizabilidade. Isso acontece devido a uma transição de uma estrutura 2D para uma estrutura 3D. O aglomerado Ir_6 possui simetria D_{3h} , e como Ir_3 tem um valor da anisotropia da polarizabilidade pequeno. Finalmente, o octâmero tem uma estrutura altamente simétrica (grupo de ponto O_h), consequentemente, sua anisotropia da polarizabilidade vai para zero, indicando que ele é o aglomerado mais compacto estudado neste trabalho.

Aqui, deve-se mencionar que a anisotropia da polarizabilidade DKH2-B3PW91/ATZP-DKH do Au_3 (122,39 *a.u.*) reportada na Ref.[34] é maior que aquela do Ir_3 . A principal razão para essa diferença significativa é que, ao contrário de Ir_3 , ele pertence ao grupo de ponto C_{2v} , isto é, Au_3 tem uma estrutura mais aberta. Como os aglomerados de ouro com $N \geq 4$ são planares, diferentemente dos aglomerados de irídio, seus valores de $\Delta\alpha$ aumentam com o número de átomos [34].

Conclusões

Neste trabalho, utilizamos o modelo DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH para calcular geometrias, energias de ligação, potenciais de ionização verticais e diferenças de energias HOMO-LUMO de aglomerados pequenos de irídio.

Em geral, as distâncias de ligação DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH estão em boa concordância com os resultados reportados anteriormente [10, 12]. Em particular, para Ir_2 , nosso resultado é apenas 0,04 Å menor que uma estimativa experimental encontrada na literatura [82].

Exceto para Ir_5 e Ir_7 , as energias de ligação DKH2-B3PW91/TZP+1d-DKH concordam bem com os valores teóricos obtidos a partir de um nível de teoria mais alto [CCSD (T)/CBS] [12]. Como BE , BE/N aumenta com o tamanho do aglomerado. As energias de ligação por átomo indicam que os aglomerados numerados pares são um pouco mais estáveis que os numerados ímpares. Do tetrâmero ao octâmero, os potenciais verticais de ionização exibem uma característica oscilatória ímpar-par, indicando mais uma vez que os aglomerados numerados pares são mais estáveis.

A partir dos resultados relativísticos HOMO-LUMO relatados neste trabalho, verificamos que Ir_4 e Ir_6 são os aglomerados mais reativos e que Ir_8 apresenta baixa atividade química. Esses resultados confirmam as previsões feitas por Feng e colaboradores [22] sobre as atividades catalíticas e não catalíticas do tetrâmero e hexâmero e do octâmero, respectivamente.

Como as polarizabilidades DKH2-B3PW91/ATZP-DKH calculadas neste trabalho são únicas, elas podem ser usadas para calibrar cálculos DFT ou *ab initio* futuros. Para $N \leq 4$, as polarizabilidades de dipolo médias por átomo exibem uma oscilação ímpar-par. Isso é o inverso do que foi observado para as diferenças de energias HOMO-LUMO e está em concordância com

a intuição química. Como esperado, o maior valor de $\bar{\alpha}/N$ ocorre para o tetrâmero. Entre os oito aglomerado estudados neste trabalho, a menor anisotropia da polarizabilidade foi encontrada para Ir_8 , que pertence ao grupo de ponto O_h . Esse aglomerado tem a estrutura mais compacta.

Referências Bibliográficas

- 1 ALONSO, J. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 100, n. 2, p. 637 – 678, 2000. Citado na página 1.
- 2 BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of modern physics*, APS, v. 77, n. 1, p. 371, 2005. Citado na página 1.
- 3 FENG-ZHU, R.; YUAN-XU, W.; GUANG-BIAO, Z.; SHU-KE, W.; YOU-HUA, L. An ab initio study of niobium (n=2-11) clusters: structure, stability and magnetism. *Chinese Physics B*, v. 18, n. 4, p. 1491, 2009. Citado na página 1.
- 4 CUI-JU, F.; YONG-HONG, X.; XIAO-YAN, Z.; XIAO-CHUN, Z. Structures, stabilities and magnetic moment of small copper-nickel clusters. *Chinese Physics B*, v. 18, n. 4, p. 1436, 2009. Citado na página 1.
- 5 SHI, S. P.; ZHANG, C. Y.; ZHAO, X. F.; LI, X.; YAN, M.; JIANG, G. Geometries, stabilities, and electronic properties analysis in n ni (0,±1) clusters: Molecular modeling and dft calculations. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 26, n. 8, p. 083103, 2017. Citado na página 1.
- 6 LV, J.; ZHANG, J. Y.; LIANG, R. R.; WU, H. S. Structures, stabilities, and magnetic properties of the fenu (n= 1-12) clusters. *Chin. Phys B*, v. 25, n. 6, p. 063103, 2016. Citado na página 1.
- 7 CHEN, Y.; HUO, M.; CHEN, T.; LI, Q.; SUN, Z.; SONG, L. The properties of ir n (n= 2–10) clusters and their nucleation on γ -al 2 o 3 and mgo surfaces: from ab initio studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 3, p. 1680 – 1687, 2015. Citado na página 1.
- 8 XING, X.; HERMANN, A.; KUANG, X.; JU, M.; LU, C.; JIN, Y.; XIA, X.; MAROULIS, G. Insights into the geometries, electronic and magnetic properties of neutral and charged palladium clusters. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, 2016. Citado na página 1.
- 9 BUCHER, J.; DOUGLASS, D.; BLOOMFIELD, L. Magnetic properties of free cobalt clusters. *Physical review letters*, APS, v. 66, n. 23, p. 3052, 1991. Citado na página 1.
- 10 PING, G.; JI-MING, Z.; PEI, Z.; LIN-LIN, Z.; ZHAO-YU, R. The relativistic density functional investigations on geometries, electronic and magnetic properties of irn (n= 1–13) clusters. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 19, n. 8, p. 083601, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 1, 30, 32 e 37.

- 11 BAE, Y. C.; OSANAI, H.; KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Nonicosahedral growth and magnetic behavior of rhodium clusters. *Physical Review B*, APS, v. 70, n. 19, p. 195413, 2004. Citado na página 1.
- 12 CHEN, M.; DIXON, D. A. Low-lying electronic states of ir n clusters with n= 2 - 8 predicted at the dft, casscf, and ccscd (t) levels. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 117, n. 17, p. 3676 – 3688, 2013. Citado 6 vezes nas páginas 1, 30, 31, 32, 33 e 37.
- 13 DU, J.; SUN, X.; CHEN, J.; JIANG, G. A theoretical study on small iridium clusters: structural evolution, electronic and magnetic properties, and reactivity predictors. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 114, n. 49, p. 12825–12833, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 1, 29, 30 e 31.
- 14 OMIDVAR, A.; RASHIDIANVAZIRI, M.; JALEH, B.; SHABESTARI, N. P.; NOROOZI, M. Metal-enhanced fluorescence of graphene oxide by palladium nanoparticles in the blue–green part of the spectrum. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 25, n. 11, p. 118102, 2016. Citado na página 1.
- 15 ZHI-DA, C.; JING, Z.; ZHENG, T. Noncollinear magnetism calculation of iron clusters with spin-orbit coupling. *Chinese Physics Letters*, IOP Publishing, v. 28, n. 3, p. 037501, 2011. Citado na página 1.
- 16 HONG, M.; SHI-HAO, W.; XIANG-MEI, D.; XIAO-YIN, P. Catalytic reduction of n₂o by co over pt₁₀₀- m clusters: A first-principles study. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 24, n. 9, p. 098201, 2015. Citado na página 1.
- 17 BALDO, M.; THOMPSON, M.; FORREST, S. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 403, n. 6771, p. 750 – 753, 2000. Citado na página 1.
- 18 HABAR, M.; OUANNASSER, S.; STAUFFER, L.; DREYSSÉ, H.; WILLE, L. Stability of small iridium clusters near the ir (111) surface. *Surface science*, Elsevier, v. 352- 354, p. 5 – 8, 1996. Citado na página 1.
- 19 XU, Z.; XIAO, F.-S.; PURNELL, S.; ALEXEEV, O.; KAWI, S.; DEUTSCH, S.; GATES, B. Size-dependent catalytic activity of supported metal clusters. *Nature*, Springer, v. 372, n. 6504, p. 346 – 348, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 34.
- 20 MALONEY, S. D.; ZON, F. B. M. V.; KELLEY, M. J.; KONINGSBERGER, D. C.; GATES, B. C. A well-defined supported metal catalyst: Ir₄/mgo. *Catalysis Letters*, v. 5, n. 2, p. 161–168, Mar 1990. ISSN 1572-879X. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 34.
- 21 HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for the transition metal atoms sc to hg. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 82, n. 1, p. 270 – 283, 1985. Citado na página 1.
- 22 FENG, J. N.; HUANG, X. R.; LI, Z. S. A theoretical study on the clusters ir_n with n= 4, 6, 8, 10. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 276, n. 5 - 6, p. 334 – 338, 1997. Citado 4 vezes nas páginas 1, 30, 34 e 37.
- 23 ZHANG, W.; XIAO, L.; HIRATA, Y.; PAWLUK, T.; WANG, L. The simple cubic structure of ir clusters and the element effect on cluster structures. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 383, n. 1, p. 67 – 71, 2004. Citado na página 1.

- 24 KNICKELBEIN, M. B. Electric dipole polarizabilities of ni 12-58. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 115, n. 13, p. 5957 – 5964, 2001. Citado na página 2.
- 25 KNICKELBEIN, M. B. Electric dipole polarizabilities of nb 2-27. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 118, n. 14, p. 6230 – 6233, 2003. Citado na página 2.
- 26 MORO, R.; XU, X.; YIN, S.; HEER, W. A. de. Ferroelectricity in free niobium clusters. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 300, n. 5623, p. 1265 – 1269, 2003. Citado na página 2.
- 27 KNIGHT, W.; CLEMENGER, K.; HEER, W. A. de; SAUNDERS, W. A. Polarizability of alkali clusters. *Physical Review B*, APS, v. 31, n. 4, p. 2539, 1985. Citado na página 2.
- 28 BENICHOE, E.; ANTOINE, R.; RAYANE, D.; VEZIN, B.; DALBY, F.; DUGOURD, P.; BROYER, M.; RISTORI, C.; CHANDEZON, F.; HUBER, B. et al. Measurement of static electric dipole polarizabilities of lithium clusters: Consistency with measured dynamic polarizabilities. *Physical Review A*, APS, v. 59, n. 1, p. R1, 1999. Citado na página 2.
- 29 RAYANE, D.; ALLOUCHE, A.; BENICHOE, E.; ANTOINE, R.; AUBERT-FRECON, M.; DUGOURD, P.; BROYER, M.; RISTORI, C.; CHANDEZON, F.; HUBER, B. et al. Static electric dipole polarizabilities of alkali clusters. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, Springer, v. 9, n. 1, p. 243 – 248, 1999. Citado na página 2.
- 30 ANTOINE, R.; RAYANE, D.; ALLOUCHE, A.; AUBERT-FRÉCON, M.; BENICHOE, E.; DALBY, F.; DUGOURD, P.; BROYER, M.; GUET, C. Static dipole polarizability of small mixed sodium–lithium clusters. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 110, n. 12, p. 5568 – 5577, 1999. Citado na página 2.
- 31 TIKHONOV, G.; KASPEROVICH, V.; WONG, K.; KRESIN, V. A measurement of the polarizability of sodium clusters. *Physical Review A*, APS, v. 64, n. 6, p. 063202, 2001. Citado na página 2.
- 32 JORGE, F. E.; FERREIRA, I. B.; SOPRANI, D. D.; GOMES, T. Estimating the impact of an all-electron basis set and scalar relativistic effects on the structure, stability, and reactivity of small copper clusters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Scielo Brasil, v. 27, n. 1, p. 127–135, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 2, 29 e 34.
- 33 JORGE, F. E.; MACEDO, L. G. de. Dipole (hyper) polarizabilities of neutral silver clusters. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 25, n. 12, p. 123102, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 2, 29 e 34.
- 34 JORGE, F. E.; SANTOS, A. S. Structures, stabilities, reactivities, and (hyper) polarizabilities of small gold clusters. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 29, n. 4, p. 838–844, 2018. Citado 5 vezes nas páginas 2, 29, 34, 35 e 36.
- 35 SOUZA, F. A. de; JORGE, F. E. Basis set convergence on static electric dipole polarizability calculations of alkali-metal clusters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, SciELO Brasil, v. 24, n. 8, p. 1357–1365, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 29.
- 36 CHATTARAJ, P.; SENGUPTA, S. Popular electronic structure principles in a dynamical context. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 40, p. 16126–16130, 1996. Citado na página 2.

- 37 CHATTARAJ, P.; PODDAR, A. A density functional treatment of chemical reactivity and the associated electronic structure principles in the excited electronic states. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 102, n. 48, p. 9944–9948, 1998. Citado na página 2.
- 38 CHATTARAJ, P.; PODDAR, A. Chemical reactivity and excited-state density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 103, n. 9, p. 1274–1275, 1999. Citado na página 2.
- 39 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford university press, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 10.
- 40 ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 91, n. 5, p. 651–667, 1991. Citado na página 12.
- 41 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. Citado na página 13.
- 42 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, Novembro 1965. Citado na página 13.
- 43 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, NRC Research Press, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. Citado na página 16.
- 44 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. Citado na página 16.
- 45 PYYKKÖ, P. Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 88, n. 3, p. 563–594, 1988. Citado na página 17.
- 46 PYYKKÖ, P. Semiempirical relativistic molecular structure calculations. In: *In S. Wilson (Ed), Methods In Computational Chemistry: Relativistic Effects In Atoms And Molecules*. [S.l.]: Plenum Press, London, 1988. v. 2, p. 137–226. Citado na página 17.
- 47 WOLF, A.; REIHER, M.; HESS, B. A. Two-component methods and the generalised douglas–kroll transformation. In: *Theoretical and Computational Chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2002. v. 11, p. 622–663. Citado na página 18.
- 48 REIHER, M. Douglas-kroll-hess theory: a relativistic electrons-only theory for chemistry. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 116, n. 1-3, p. 241–252, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- 49 LENTHE, E. v.; BAERENDS, E.-J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic regular two-component hamiltonians. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 99, n. 6, p. 4597–4610, 1993. Citado na página 19.
- 50 CHANG, C.; PELISSIER, M.; DURAND, P. Regular two-component pauli-like effective hamiltonians in dirac theory. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 34, n. 5, p. 394, 1986. Citado na página 19.
- 51 JANSEN, G.; HESS, B. A. Revision of the douglas-kroll transformation. *Physical Review A*, APS, v. 39, n. 11, p. 6016, 1989. Citado na página 20.

- 52 COLLINS, C. L.; DYALL, K. G.; III, H. F. S. Relativistic and correlation effects in cuh, agh, and auh: Comparison of various relativistic methods. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 102, n. 5, p. 2024–2031, 1995. Citado na página 21.
- 53 SLATER, J. C. Atomic shielding constants. *Physical Review*, APS, v. 36, n. 1, p. 57, 1930. Citado na página 23.
- 54 BAGUS P. S.; GILBERT, T. L. R. C. C. J. Hartree-fock wavefunctions of nominal accuracy for he through rb+ calculated by the expansion method. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 56, n. 10, p. 5195–5196, 1972. Citado na página 23.
- 55 CLEMENTI E; ROETTI, C. Roothaan-hartree-fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $z \leq 54$. *Atomic data and nuclear data tables*, Elsevier, v. 14, n. 3-4, p. 177–478, 1974. Citado na página 23.
- 56 BOYS, S. F. Electronic wave functions. i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. In: THE ROYAL SOCIETY. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. [S.l.], 1950. v. 200, n. 1063, p. 542–554. Citado na página 23.
- 57 MCWEENY, R. Gaussian approximations, to wave functions. *Atomic data and nuclear data tables*, v. 166, p. 21–22, 1950. Citado na página 23.
- 58 SHAVITT, I. The gaussian function in calculations of statistical mechanics and quantum mechanics. In: ALDER, B; FERNBACH, S; ROTENBERG, M (Ed.). *Methods in Computational Physics: Advances in Research and Applications.*, New York: Academic Press, v. 2, n. 1063, p. 1–45, 1963. Citado na página 24.
- 59 BINKLEY J. S.; POPL, J. A. H. W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 102, n. 3, p. 939–947, 1980. Citado na página 25.
- 60 DITCHFIELD R.; HEHRE, W. J. P. J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 54, n. 2, p. 724–728, 1971. Citado na página 25.
- 61 HEHRE W. J.; DITCHFIELD, R. P. J. A. Self-consistent molecular orbital methods. xii. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972. Citado na página 25.
- 62 MCLEAN A.; CHANDLER, G. Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. i. second row atoms, $z = 11-18$. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 72, n. 10, p. 5639–5648, 1980. Citado na página 25.
- 63 MOHALLEM J. R.; DREIZLER, R. M. T. M. A griffin-hill-wheeler version of the hartree-fock equations. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 30, n. S20, p. 45–55, 1986. Citado na página 26.
- 64 SILVA A. DA; TRSIC, M. Gaussian-and slater-type bases for ground and certain low-lying excited states of positive and negative ions of the atoms h through xe based on the generator

coordinate hartree-fock method. *Canadian journal of chemistry*, NRC Research Press, v. 74, n. 8, p. 1526–1534, 1996. Citado na página 26.

65 JORGE F. E.; HOSN, H. M. Gaussian basis sets for isoelectronic series of the atoms he to ne. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 264, n. 3, p. 255–265, 2001. Citado na página 26.

66 JORGE F. E.; CASTRO, E. V. R. Improved generator coordinate hartree-fock method: application to first-row atoms. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 302, n. 5-6, p. 454–460, 1999. Citado na página 26.

67 DOUGLAS, M.; KROLL, N. M. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. *Annals of Physics*, Elsevier, v. 82, n. 1, p. 89–155, 1974. Citado na página 28.

68 HESS, B. A. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations. *Physical Review A*, APS, v. 32, n. 2, p. 756, 1985. Citado na página 28.

69 HESS, B. A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators. *Physical Review A*, APS, v. 33, n. 6, p. 3742, 1986. Citado na página 28.

70 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. Citado na página 28.

71 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, APS, v. 45, p. 13244–13249, Jun 1992. Citado 3 vezes nas páginas 28, 32 e 36.

72 MARTINS, L.; JORGE, F.; MACHADO, S. All-electron segmented contraction basis sets of triple zeta valence quality for the fifth-row elements. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 113, n. 22, p. 3578–3586, 2015. Citado na página 29.

73 JORGE, F. E.; OLIVEIRA, A. Z. de; SILVA, T. P. Cam-b3lyp optical rotations at different wavelengths: Comparison with ccscd results. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 116, n. 1, p. 21–26, 2016. Citado na página 29.

74 ANTUSEK, A.; SULKA, M. Ab initio calculations of nmr shielding of sc^{3+} , y^{3+} and la^{3+} ions in the water solution and 45sc, 89y, 138la and 139la nuclear magnetic dipole moments. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 660, p. 127–131, 2016. Citado na página 29.

75 NOVIKOV, A. S.; IVANOV, D. M.; AVDONTCEVA, M. S.; KUKUSHKIN, V. Y. Diiodomethane as a halogen bond donor toward metal-bound halides. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 18, p. 2517–2525, 2017. Citado na página 29.

76 GALEMBECK, S. E.; CARAMORI, G. F.; MISTURINI, A.; GARCIA, L. C.; ORENHA, R. P. Metal-ligand bonding situation in ruthenophanes containing multibridged cyclophanes. *Organometallics*, ACS Publications, v. 36, n. 18, p. 3465–3470, 2017. Citado na página 29.

77 ZHANG, Y.; MIAO, H.; LIU, L.; ZHANG, X.; KING, R. B. Binuclear chromium carbonyl complexes of the highly basic small bite bidentate diphosphine bis (dimethylphosphino) methane. *Polyhedron*, Elsevier, v. 138, p. 194–205, 2017. Citado na página 29.

- 78 FRISCH, M.; TRUCKS, G.; SCHLEGEL, H.; SCUSERIA, G.; ROBB, M.; CHEESEMAN, J.; JR, J. M.; VREVEN, T.; KUDIN, K.; BURANT, J. et al. Gaussian 03, revision a. 1. *Gaussian Inc., Pittsburgh, PA*, 2003. Citado na página 29.
- 79 PAWLUK, T.; HIRATA, Y.; WANG, L. Studies of iridium nanoparticles using density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 109, n. 44, p. 20817–20823, 2005. Citado na página 30.
- 80 JORGE, F. E.; VENANCIO, J. R. da C. Structure, stability, catalytic activity, and polarizabilities of small iridium clusters. *Chin. Phys. B*, Vol.27, n. 6, 063102, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 30, 31, 33 e 34.
- 81 ZHANG, W.; ZHAO, H.; WANG, L. The simple cubic structure of ruthenium clusters. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 7, p. 2140–2147, 2004. Citado na página 30.
- 82 JULES, J. L.; LOMBARDI, J. R. Transition metal dimer internuclear distances from measured force constants. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 107, n. 9, p. 1268–1273, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 37.
- 83 MIEDEMA, A.; GINGERICH, K. A. On the formation enthalpy of metallic dimers. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, IOP Publishing, v. 12, n. 13, p. 2081, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 34.
- 84 MORSE, M. D. Clusters of transition-metal atoms. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 86, n. 6, p. 1049–1109, 1986. Citado na página 31.
- 85 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1996. v. 8. Citado na página 33.
- 86 LIDE, D. R. *Crc handbook of chemistry and physics*, 84th edition. boca raton, florida: Crc press). 2003. Citado na página 33.
- 87 ROOS, B. O.; LINDH, R.; MALMQVIST, P.-Å.; VERYAZOV, V.; WIDMARK, P.-O. New relativistic basis sets for actinide atoms. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 409, n. 4-6, p. 295–299, 2005. Citado na página 34.
- 88 NORO, T.; SEKIYA, M.; KOGA, T. Sapporo-(dkh3)-nzp (n= d, t, q) sets for the sixth period s-, d-, and p-block atoms. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 132, n. 5, p. 1363, 2013. Citado na página 34.